

English Translation Attached

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-138451

⑮ Int. Cl.⁵

C 23 C 2/06

識別記号

庁内整理番号

7179-4K

⑬ 公開 平成2年(1990)5月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 合金化溶融亜鉛めっき鋼板及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-293024

⑰ 出 願 昭63(1988)11月18日

⑱ 発 明 者 中 森 俊 夫 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内

⑲ 発 明 者 土 岐 保 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内

⑲ 発 明 者 若 野 茂 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地 住友金属工業株式会社内

⑳ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 穂上 照忠 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

合金化溶融亜鉛めっき鋼板及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 鋼板表面に、重量%で、Al:0.7~10%、Fe:8~28%を含有し、更に、0.0005~0.2%のB、0.01~0.2%のTiおよび0.005~0.06%のZrの少なくとも1種を含み、残部が亜鉛と不可避免の不純物からなるめっき層を有し、めっき層の表面粗さが中心線平均粗さ(Ra)で1.8μm以下である合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(2) 鋼板の少なくとも片面を0.005~5g/m²研削した後、該鋼板を750℃を超える温度に加熱することなく、重量%で、0.3~10%のAlを含み、更に、0.0005~0.2%のB、0.01~0.2%のTiおよび0.005~0.06%のZrの少なくとも1種を含有し、残部が亜鉛および不可避免の不純物からなるめっき浴で溶融めっきを行い、次いで合金化処理を施すことを特徴する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐食性と表面の平滑性に優れた表面処理鋼板に係わり、特に、塗装後の耐孔あき性と耐チップング性を改善した自動車車体防錆鋼板として好適な合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法に関する。

(従来の技術)

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、耐食性、塗装性に優れていることから、自動車、家電製品等の分野で広く使用されている。ところが、これらの分野における腐食環境が厳しくなってきたことにより、防錆力の一層の向上が望まれている。特に、自動車車体防錆鋼板に対しては、その要求は年々高まりつつある。これは、カナダや北米のような寒冷地では、冬季における道路の凍結を防ぐために融雪塩を散布しており、これによる腐食が生じているからである。従って、このような腐食環境の厳しい地域では、防錆力の向上要求が一段と強い。

そこで、その対策として、Ni-Zn或いはFe-Zn等の亜鉛系合金電気めっき鋼板や電気亜鉛めっき鋼板が、自動車車体防錆鋼板として開発され使用されている。ところが、最近では防錆力の向上要求が更に厳しくなっており、車体鋼板に関しては耐孔あき10年保証が求められている。

なお、孔あきとは塗装欠陥部、めっき欠陥部或いは塗装つき廻り不十分な部分から腐食が進行して鋼板に孔食が生じ、場合により貫通腐食を生じる現象をいう。

しかし、上記の防錆鋼板ではその防錆力が不十分なために、この要求を充たすのが困難であると言われている。通常、このような防錆鋼板は、一般に付着量が20~30g/m²のものが多用されているが、耐孔あき性の要求を満たすには、その倍以上の付着量が必要とされている。しかしながら、電気めっき鋼板の場合には、付着量の増加とともに製造費が著しく上昇するので、コスト面からその適用は極めて困難である。

これに対して、前記の合金化溶融亜鉛めっき鋼

このような考えから、溶融めっき系である合金化溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性を向上させるいくつかの手段が提案されている。例えば、特開昭54-159340号公報に、Al:3%以下、MgおよびMnの1種以上を0.01~5%含む亜鉛浴中で鋼板をめっきした後、合金化処理する方法が提案されている。確かに、この方法で得られる合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき皮膜自体の耐食性に優れるが、自動車用電着塗装を施した後のスクラッチ疵部における耐孔あき性に関しては、従来の合金化溶融亜鉛めっき鋼板と比較してほとんど改善効果が認められない。このことは、前記範囲のMgおよびMnは耐孔あき性向上の効果がないこと、および耐孔あき性が必ずしもめっき皮膜自体の耐食性とは直接的対応関係の無いことを示している。耐孔あき性にはめっき皮膜の犠牲防食性、腐食生成物の沈着等複雑な因子が関与しているためと推定される。

また、別の手段としては多量のAl (3~22%)を含む亜鉛浴中でめっきを行い、その後、合金化処理する方法が特開昭54-159340号公報に開示され

板は、電気めっき鋼板に比べて付着量の増加に伴うコスト上昇は比較的小さく、また、従来より付着量が45g/m²程度のものがかなり使用されてきた経緯があるので、この合金化溶融亜鉛めっき鋼板の付着量を例えば、60g/m²程度まで増加して耐孔あき10年保証に対応しようとする動きがある。ところが、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、従来からプレス成形性において難点の多い材料とされており、成形時にフレーキング、パウダリングと称するめっき皮膜の剥離が問題になっている。そして、このような問題は付着量が増加する程その発生が著しくなる。さらには付着量を増加させるとスポット溶接性が低下する。

このように付着量の増加は、電気めっき鋼板および溶融めっき鋼板のいずれにおいても副次的な問題を発生させるので、少ない付着量でも十分な耐食性を有する表面処理鋼板が開発されれば、その実用的価値は極めて大きい。特に、それが製造コストが安価である溶融めっき系であればより有利である。

確かにAlは耐孔あき性の改善において効果が認められるものの、このような高濃度のAlの存在下では合金化の進行が極めて不均一に起こるため、合金化処理後のめっき皮膜表面が著しい凹凸(ミクロ欠陥)を呈し、その結果、この合金化溶融亜鉛めっき鋼板は実用に耐えないものとなる。また、凹凸が生じるとAlの耐孔あき性改善の効果が十分に発揮されない。

Alは、耐孔あき性に有効であるが、上記のように多量に添加すると皮膜表面が著しい凹凸を呈する問題がある。凹凸が生じると塗装後の仕上がり外観を著しく劣化させる他、その表面荒さゆえにプレス加工時には、撓動抵抗が増して成形に全く耐えることができない。さらには合金化が不均一に生じ、皮膜表面に部分的にZn相が残存し易くなるので、耐ブリスター性を低下させる等の新たな問題も発生させる。

しかし、このような高濃度のAlを含む合金化溶融亜鉛めっき鋼板でも、焼鈍済の鋼板を用い、そして、予めその表面を研磨或いは研削して歪を

付与した後、従来と比べて多量のAlを含む溶融亜鉛めっき浴でめっきを行い、合金化処理する方法で製造すれば、皮膜表面粗さが中心線平均粗さ(Ra)で $1.8\mu\text{m}$ 以下の平滑なものが得られることを本発明者らが見出し、昭和63年10月28日付で特許出願した。

この合金化溶融亜鉛鋼板は、皮膜表面が平滑であるので耐孔あき性に優れるとともに、塗装後の外観、プレス加工性、耐ブリスター性にも優れる。しかし、その後、他の特性についても更に詳細に調べたところ、この合金化溶融亜鉛鋼板は、鋼板界面との密着力が不十分であり、塗装後の衝撃に対して脆いことが判明した。

自動車車体防錆鋼板の場合、自動車走行中に先行車や対向車が撥ね上げた小石等により衝撃を受けることがあるが、皮膜が塗装後の衝撃に対して脆いと、鋼板とめっき層との界面で剝離が生じ、耐食性が低下することになる。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、従来の合金化溶融亜鉛めっき

鋼板に比べて特に、塗装後の耐孔あき性が大幅に改善され、且つ耐チップング性とめっき表面の平滑性に優れる合金化溶融亜鉛めっき鋼板及びその実用的な製造方法を提供することにある。

本発明は、特に自動車車体防錆鋼板に好適な合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

前掲の先願発明では、皮膜表面が平滑で耐孔あき性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が得られるものの、その鋼板は塗装後の衝撃に対して弱く、耐チップング性に劣る欠点があった。

そこで、本発明者らはこの合金化溶融亜鉛めっき鋼板における耐チップング性を向上させる方法について、更に検討を加えた結果、高濃度のAlを含む亜鉛めっき浴中にB、TiおよびZrの少なくとも1種以上を添加し、 $Zn-Al-X$ ($X=B, Ti$ およびZrの少なくとも1種以上)の合金化めっき皮膜とすれば、皮膜表面の平滑性、塗装後の外観、プレス加工性、耐ブリスター性等が何ら損なわれ

ることなく、耐チップング性が改善されることを見出した。

ここに本発明の要旨は、下記の①および②にある。

①鋼板表面に、重量%で、Al:0.7~10%、Fe:8~28%を含有し、更に、0.0005~0.2%のB、0.01~0.2%のTiおよび0.005~0.06%のZrの少なくとも1種を含み、残部が亜鉛と不可避的不純物からなるめっき層を有し、めっき層の表面粗さが中心線平均粗さ(Ra)で $1.8\mu\text{m}$ 以下である合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

②鋼板の少なくとも片面を0.005~5g/m²研磨した後、該鋼板を750℃を超える温度に加熱することなく、重量%で0.3~10%のAlを含み、更に、0.0005~0.2%のB、0.01~0.2%のTiおよび0.005~0.06%のZrの少なくとも1種を含有し、残部が亜鉛および不可避的不純物からなるめっき浴で溶融めっきを行い、次いで合金化処理を施すことを特徴する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

(作用)

以下、本発明について詳細に説明する。

まず、本願第1発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板におけるめっき層の組成、含有量および表面粗さを前記のように限定する理由について述べる。

めっき層中のAlは、耐孔あき性の向上に有効な元素であるが、その含有量が0.7%未満では、塗装後の耐食性、特に耐孔あき性が十分に改善されない。さらにはAlが0.7%未満では、後述するB、Ti、Zrの溶解度が確保できず、従って、耐チップング性の改善が小さい。一方、Alの含有量が10%を超えると、上記の効果が飽和し経済的に不利となる。さらには溶融めっき時の操作性が低下する他、めっき皮膜表面が粗くなって、本願第2発明の方法によっても中心線平均粗さ(Ra)で $1.8\mu\text{m}$ 以下の皮膜とするのが困難となる。その結果、平滑性が損なわれ加工性や塗装後の鮮映性が劣る。

なお、鮮映性とは塗装仕上げ後の鋼板の表面が美麗で写像に歪みがなく、鮮やかに見える性質をいう。この鮮映性は塗装前の鋼板の表面粗さに大

きく影響される。

めっき皮膜中のFeは、8%未満では η -Zn相、 α -Al相等の未合金化Znが多量に残存し、耐ブリスター性が低下するとともに溶接性が阻害される。一方、28%を超えると耐孔あき性が著しく低下する他、耐バウダリング性も低下してプレス加工時にめっき皮膜剝離が生じ易くなる。

B、TiおよびZrは、いずれも塗装後の衝撃によるめっき皮膜と鋼板界面での皮膜剝離を抑制する効果がある。めっき皮膜剝離現象に関与するめっき材の因子として、めっき皮膜の機械的特性とめっきと鋼板界面の密着強度の二つがあるが、かかる元素の添加効果が、この2つの因子のうちのいずれに関係しているかは現在のところ不明である。

本発明ではこれら元素は、B:0.0005~0.2%、Ti:0.01~0.2%およびZr:0.005~0.06%の範囲内で少なくとも一種以上添加すれば耐チップ性が改善される。

しかし、何れかがその下限より少ないと前記の効果に乏しく、一方、上限より多いと効果が飽和

するするとともに、めっき浴中での溶解度の確保が困難となる。

元来、これらの元素はほとんど亜鉛めっき浴中に溶解しない元素である。しかし、本発明では、従来一般に使用されている0.1~0.15%のAlを含む亜鉛めっき浴に比べ、多量のAlを含有する浴を用いるので、それにより460~490℃の浴温で上記の元素が十分に溶解する。

なお、特開昭63-65061号公報にはTiを含む合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開示されているが、このような鋼板では皮膜表面が粗く、実用に耐えない。

めっき層の表面粗さをRaで1.8 μ m以下とする理由は、表面粗さが1.8 μ mを超えると前記のように塗装後の表面の鮮映性が低下する他、めっき時に局部的にめっき付着量のムラが生じるためにAlの効果は損なわれ、十分な耐孔あき性が発揮されなくなるとともに、摺動抵抗が増してプレス加工時に成形割れが発生しやすくなるからである。

めっき層の残部は、亜鉛および不可避不純物で

ある。不純物としては、亜鉛精錬における不純物のPb、Cd、Sbの他、めっき槽構造物の腐食によるNi、Cr等が通常0.0005~0.005%程度含まれる。

多量のAlを含む合金化溶融亜鉛めっき鋼板が、従来より提案されているにも関わらず、それが実用化に至らなかった大きな理由は、亜鉛中のAl濃度が0.15%を超えると、めっき時に局部的にFe亜鉛の拡散を抑制するFe-Al系合金相の形成にムラを生じるため、合金化速度にゆらぎが生じ、その結果、合金化処理後の皮膜表面が凹凸化し、一般にRaで3 μ mを超える表面粗度となり、スキンプスロール等で圧下してもRaで2 μ m以下とはならず、耐孔あき性、平滑性、鮮映性等の特性に劣るからである。

ところが、本願第2発明の方法を採用すれば、高Al濃度の下でも、スキンプスロール等の工程をとることなく、めっき工程のみで表面粗度がRaで2 μ mよりも低い1.8 μ m以下のものでも容易に製造することができる。

即ち、鋼板の少なくとも片面を0.005~5g/m²研

磨した後、該鋼板を750℃望ましくは650℃を超える温度に加熱することなく、重量%で、0.3~10%のAlを含み、更に、0.0005~0.2%のB、0.01~0.2%のTiおよび0.005~0.06%のZrの少なくとも1種を含有し、残部が亜鉛および不可避的不純物からなるめっき浴で溶融めっきを行い、次いで合金化処理を施す方法によれば、皮膜表面がRaで1.8 μ m以下のものが得られるのである。

予め鋼板を研磨することで、鋼板表面に歪を与えることができ転位を増す効果がある。そのためにAlのように凹凸欠陥を発生させ易い元素を多く含んでいても、めっき時に形成されるFe-Al層が均一となり、合金化処理後のめっき皮膜表面は粗くならず、Raで1.8 μ m以下の平滑なものが得られる。表面が平滑であるからAlの効果は十分に発揮されて耐孔あき性が著しく向上するとともに、鮮映性、加工性も向上するのである。

しかし、研磨量が0.005g/m²未満ではこのような効果が得られず、5g/m²を超えて研磨しても効果が飽和するとともに歩留りが低下する。望まし

い研磨量は $0.05 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ である

研磨することで平滑な皮膜が得られるが、従来のように鋼板を研磨しないでめっきすると、めっき浴中のAlは均一に鋼板と反応せず、不均一なFe-Al層が形成され、そのために合金化処理後のめっき皮膜表面が凹凸化する。

このような研磨による効果は、研磨で生じた歪がめっき時に消失していれば得られなくなる。そのため本発明方法では、連続溶融めっきラインの連続焼鈍炉内でも、鋼板を 750°C を超える温度、望ましくは 650°C を超える温度に加熱することなく溶融亜鉛めっき浴に導く。 750°C を超える温度に加熱すると歪みが消失して研磨の効果がなくなる。めっき時まで歪みを残存させるには連続溶融めっきラインでは鋼板を加熱しないのがよいが、全く加熱を行わないと一般に無酸化炉、ゼンジャー法等の乾式プロセスでは湯との濡れ性が低下するので、この方法で本発明を実施する場合は 750°C 以下、望ましくは $400 \sim 650^\circ\text{C}$ の温度で加熱するのがよい。

また、少なくとも1種以上でB、TiおよびZrの浴中での量をそれぞれ $0.0005 \sim 0.2\%$ 、 $0.01 \sim 0.2\%$ 、 $0.005 \sim 0.06\%$ とするのは、いずれもその下限より少ないと皮膜中の共析量が少なく、耐チップング性が向上されない。一方、いずれもその上限値より多いと、浴中での溶解度が飽和するとともに耐チップング性向上効果も飽和する。

こうして溶融めっきを施した後、合金化処理を行い皮膜中のFe濃度を $8 \sim 28\%$ とする。

合金化処理の条件は特に限定されるものではない。連続式溶融亜鉛めっきラインで行う場合は、めっき後の鋼板を $500 \sim 550^\circ\text{C}$ （材料温度）の温度で合金化処理すればよい。パッチ炉を用いる場合は $350 \sim 380^\circ\text{C}$ の低い温度においても可能である。

以下、実施例に基づき本発明を更に説明する。

（実施例）

素材鋼板に、C:0.002%、Si:0.01%、Mn:0.13%、P:0.011%、S:0.009%、So₂:Al:0.03%を含有する板厚が 0.8mm である焼鈍済冷延鋼板を使用し、これを 100mm 幅 $\times 230\text{mm}$ 幅の大きさに切断し

なお、フラックス法を用いる場合は、濡れ性がよいので 400°C 以下の予熱でもよい。

このように、本発明方法における合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造では、焼鈍炉内の加熱温度が低いので、鋼種によっては予め焼鈍および調質圧延を施しておくのがよい。

鋼板表面の研磨は、例えば、砥石入りナイロンブラシ、パフロール、ワイヤーブラシ等を用いる任意の手段で行うことができる。また、ショットブラストでも同様の効果が得られるが、ショットブラストで研磨された鋼板をめっきした場合には、めっき時の合金層が過大に成長するので、余り好ましい手段とは言えない。

めっき浴中のAl量を $0.3 \sim 10$ 重量%とする理由は、Alは 1.0% 以下の範囲ではめっき皮膜中に富化する性質があるので、浴中のAl量を 0.3% 以上とすれば 0.7% 以上のAlを含むめっき皮膜を得ることができる。一方、 10% を超えると溶融めっき時の爆発性が低下するのみならず、めっき皮膜表面が粗くなる。

その後、一部は焼鈍のまま、残りは表面をスコッチブライト（砥石入りナイロンブラシ、住友スリーエム社製）で研磨し、これらを有機溶剤で表面を洗浄した後、溶融めっきシュミレータを用いて $25\% \text{H}_2 + \text{N}_2$ 雰囲気中で加熱し、次いで、浴温度が 450°C である $0.11 \sim 9.7$ 重量%のAlと、 $0.001 \sim$ 重量%のB、 $0.05 \sim 0.5$ 重量%のTiおよび $0.005 \sim 0.05$ 重量%のZrの1種以上を含む亜鉛めっき浴に5秒間浸漬してめっき付着量を調整した後、 500°C の加熱温度で合金化処理を行った。そして、得られた合金化溶融めっき鋼板の皮膜表面粗さを測定した。

さらに、合金化処理後の鋼板に下記の条件でリン酸塩化成処理および塗装を施した。

リン酸塩化成処理条件

自動車用浸漬タイプのリン酸亜鉛化成処理液（日本バーカライジング社製：PBL 3080）を用い、液温 43°C で120秒処理。

塗装条件

(a) カチオン電着塗装

自動車用の通常のカチオン電着塗料（日本ベ

イント社製U-80)を電圧200V、電着時間3分で塗装。その後、塗装焼付を180℃で30分実施。

塗膜厚: 20 μ m

(b)中塗り

自動車用メラミンアルキッド系塗料を使用。

塗膜厚: 40 μ m

(c)上塗り

自動車用メラミンアルキッド系塗料を使用。

塗膜厚: 40 μ m

こうして得られた塗装後の試験片について、鮮映性、耐孔あき性、耐ブリストア性および耐チップング性を調べた。その結果を第1表に研磨量、加熱温度、皮膜組成および合金化後の表面粗さとともに示す。

なお、鮮映性は日本色彩研究所製PGD計にて評価した。表中、○は鮮映性に優れる、×は鮮映性に劣る、を意味する。

耐孔あき性は試験片にスクラッチを入れて、この試験片を液温が35℃の5%NaCl水溶液中に1

時間浸漬し、60℃の熱風で1時間乾燥する試験を繰返し行い、200日経過後の孔あき深さを測定して評価した。

耐ブリストア性は上記試験200日経過後のスクラッチ痕からの塗膜ブリストア進行最大距離を測定して評価した。

耐チップング性は-20℃の低温で10agのダイヤモンドを210km/hの速度をもって試験片に衝突させ、その点を粘着テープで剝離試験し、剝離径を測定して評価した。

(以下、余白)

第1表

No.	研磨量 (g/cm ²)	加熱温度 (℃)	めっき皮膜組成* (重量%)					片面当たりの 付着量 (g/cm ²)	皮膜表面粗さ Ra (μ m)	鮮映性	孔あき深さ (mm)	ブリストア幅 (mm)	耐チップング性 (mm)	備 考
			Al	Ti	B	Zr	Fe							
1	0	650	0.24	—	—	—	10.2	62	1.2	○	0.52	5.8	4.2	従来例
2	0.003	620	3.5	0.04	—	—	12.4	47	4.0	×	0.38	3.2	1.3	比較例
3	0.01	620	3.5	0.04	—	—	11.1	51	1.6	○	0.10	3.0	1.5	本発明例
4	0.01	780	3.5	0.04	—	—	10.4	48	5.2	×	0.08	2.9	1.6	比較例
5	0.1	720	2.0	0.02	0.0008	—	13.7	46	1.9	○	0.15	3.0	1.3	本発明例
6	0.1	720	0.8	0.005	—	—	9.8	51	1.8	○	0.30	3.1	3.8	比較例
7	0.25	620	7.5	0.07	—	—	11.6	46	1.3	○	0.04	2.7	1.8	本発明例
8	0.25	620	6.8	—	—	—	14.5	39	1.4	○	0.06	2.5	3.7	比較例
9	0.42	600	7.4	—	0.0002	—	17.4	54	1.2	○	0.12	2.4	1.6	本発明例
10	0.42	600	8.0	—	0.0024	—	13.7	49	1.4	○	0.05	2.8	1.1	"
11	0.25	600	2.6	—	—	0.003	11.7	50	1.3	○	0.11	3.1	1.4	"
12	0.25	600	2.7	—	—	0.008	11.0	50	1.2	○	0.18	1.8	1.5	"
13	0.25	600	2.7	—	—	0.017	12.4	52	1.3	○	0.16	3.0	2.1	"
14	0.25	600	5.2	—	—	0.04	9.9	49	1.5	○	0.07	2.6	1.5	"
15	0.25	600	5.7	—	—	0.04	6.2	52	1.2	○	0.08	7.7	5.6	比較例
16	0.08	620	2.8	—	0.014	—	14.7	46	1.3	○	0.21	2.4	0.9	本発明例
17	0.08	620	2.9	—	0.03	—	10.6	39	1.2	○	0.16	2.5	1.5	"
18	0.08	620	4.8	—	0.16	—	11.7	44	1.1	○	0.09	2.6	1.1	"
19	0.08	620	3.9	—	0.14	—	32.0	50	1.4	○	0.44	2.8	3.9	比較例
20	0.08	620	4.5	—	0.15	0.02	10.3	49	1.3	○	0.10	3.1	1.3	本発明例
21	0.08	620	3.8	—	0.14	0.02	24.6	48	1.2	○	0.25	2.7	0.8	"
22	0.08	620	2.7	—	—	—	12.5	40	1.5	○	0.10	2.6	3.4	比較例

(注)* 残部: Znおよび不純物

第1表より明らかなように、本発明例のものはいずれも皮膜表面が平滑で、鮮映性、耐孔あき性および耐ブリストー性に優れ、且つB、Ti或いはZrの効果が充分に発揮されているので耐チップング性にも優れる。また、これらの特性は従来例(Na1)のものより薄い付着量をもって充分に得られている。

これに対して、研磨しない一般の溶融亜鉛めっきでめっきを施し、合金化処理した従来例Na1のものは、表面が平滑であるが耐孔あき性、耐ブリストー性、耐チップング性に劣る。また、比較例Na2のように研磨量が少ない場合、比較例Na4のように加熱温度が高い場合、比較例Na5のようにTi含有量が少ない場合、比較例Na8およびNa22のようにTi、BおよびZrのいずれもが含有していない場合、比較例Na14およびNa19のようにFe含有量が少なすぎるか又は多すぎる場合には、これら特性のいずれかが劣る。

(発明の効果)

以上説明した如く、本発明の合金化溶融亜鉛め

っき鋼板は、耐食性、特に塗装後の耐孔あき性、耐ブリストー性、耐チップング性に優れるとともに皮膜表面が平滑であるので塗装後の外観にも優れる。従って、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、自動車車体防錆鋼板として好適である。

また、このような合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、予め鋼板表面を研磨した後、溶融めっきを行い次いで合金化処理を施すという方法で製造することができるので、製造コストを著しく高めることがない。

出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 穂 上 照 忠(他1名)

TRANSEMANTICS, INC.
TRANSLATION DIVISION
4301 Connecticut Avenue, N.W.
Suite 146
Washington, D.C. 20008
Tel: (202) 686-5600
Fax: (202) 686-5603

cc: JLL
Theresa Simpson
Pete Chappell

OUR JOB #:

C11814

CLIENT NAME:

ISG TECHNOLOGIES, INC.

WORK ORDERED BY:

HAROLD MASTELLER

YOUR REF:

MASTELLER PATENT SERVICES, INC.

If our translation does not satisfy the client's requirements, we will undertake a review in order to make the necessary editorial changes, not the result of changes in the source material. Before such review can be undertaken, a clearly marked copy indicating discrepancies should be sent to Transemanatics, Inc.'s office promptly.

It is understood that Transemanatics, Inc. shall not be liable in any event for any damages, whether direct, indirect, special or consequential, including but not limited to loss of profits or income.

If there are any questions regarding the quality or promptness of the work covered under this work order, please contact M-L Wax, Director, Translation Division, (202) 686-5600.

PLEASE REFER TO OUR JOB NUMBER APPEARING ABOVE
IF YOU HAVE ANY QUESTIONS REGARDING THIS PARTICULAR JOB.

19 Japan Patent Office (JP)
12 Kokai Patent Gazette (A)
11 Document Number H2-138451
43 Publication Date May 28, 1990
51 Int.Cl.⁵ ID Code Intrabureau Reference No.
C 23 C 2/06 7179-4K
Demand for Examination Not Requested
Number of Claims 2 (Total 7 Pages)

54 Title of the Invention ALLOYING HOT-DIP GALVANIZED STEEL
SHEET AND ITS MANUFACTURING METHOD
21 Application Number S63-293024
22 Application Date November 18, 1988
72 Inventor NAKAMORI Toshio
15-banchi 5-chome Kitahama Higashi-ku Osaka-shi
Osaka-fu
72 Inventor TOKI Tamotsu
15-banchi 5-chome Kitahama Higashi-ku Osaka-shi
Osaka-fu
72 Inventor WAKANO Shigeru
15-banchi 5-chome Kitahama Higashi-ku Osaka-shi
Osaka-fu
71 Applicant Sumitomo Metal Industries, K.K.
15-banchi 5-chome Kitahama Higashi-ku Osaka-shi
Osaka-fu
74 Agent Attorney HOZU Terunori And 1 Other

Specifications

1. Title of the Invention

Alloying Hot-Dip Galvanized Steel Sheet and Its Manufacturing Method

2 Claims

1 An alloying hot-dip galvanized steel sheet wherein a steel sheet surface contains, by weight %, Al:0.7~10%, Fe:8~28%, further contains at least 1 type of 0.0005~0.2% B, 0.01~0.2% Ti and 0.005~0.06% Zr, the remaining part is a plating layer that is made from zinc and inevitable impurities, and a surface roughness of a plating layer has a central arithmetical mean deviation (Ra) of less than 1.8 μm .

2 An alloying hot-dip galvanized steel sheet manufacturing method that is characterized by performing hot-dip plating without heating the steel sheet to temperatures exceeding 750°C after at least one side of a steel sheet has 0.005~5 g/m² ground which contains, by weight %, 0.3~10% Al, further contains at least 1 type of 0.0005~0.2% B, 0.01~0.2% Ti and 0.005~0.06% Zr, and the remainder is a plating hot-dip that is made from zinc and inevitable impurities.

3. Detailed Explanation of the Invention

(Industrial Field of Utilization)

The present invention pertains to a surface treated steel sheet with excellent corrosion resistance and surface smoothness; especially, pertains to a desirable alloying hot-dip galvanized steel sheet and its manufacturing method as an automobile body rust prevention steel sheet with improved anti-penetration and anti-chipping properties after coating.

(Prior Art)

Alloying hot-dip galvanized steel sheets are widely applied in fields like automobiles and household appliances since the corrosion resistance properties and coating properties are excellent. Here, improvement of single layer protective strength is desired because the corrosion environment is extensive in these fields. In particular, the need for automobile body rust prevention steel sheets increases annually. Snow melting salt is spread for preventing freezing of roads in the winter season in colder regions like Canada and North America and corrosion is produced due to this. Thus, in regions with an extensive corrosion environment like this, the necessary improvement of rust prevention strength is an important step.

/378

Thus, things like zinc type alloy electroplated steel sheets and electrically galvanized steel sheets that are made of things like Ni-Zn or Fe-Zn have been developed as automobile body rust prevention steel sheets as a countermeasure. Further, most recently, demands for a 10 year guarantee of anti-penetration properties requires developing body steel sheets with further increased rust prevention strength requirements.

Therefore, as corrosion is produced in steel sheets by corrosion advancing from a coating defective parts, plating defective part or coating boundary inadequate parts for penetrations and can be stated as a phenomenon with penetrating corrosion produced by the conditions.

However, satisfying this requirement is a problem due to corrosion resistance by the above-mentioned rust prevention steel sheets being inadequate. Generally, an adhered amount of 20~30 g/m² is often used for this type of rust prevention steel sheet, but an adhered amount greater than that is required for satisfying the anti-penetration property requirements. However, the application comes to be very much of a problem from the cost aspect in cases of electroplated steel sheets since manufacturing costs are remarkably increased along with an increase of the adhered amount [of coating].

Therefore, an adhered amount of this alloying hot-dip galvanized steel sheet, for example, works as corresponding to anti-penetration for a 10 year guarantee by being increased to the extent of 60 g/m² since the cost increase pertaining to the increase of adhered amount is relatively low compared to electroplated steel sheets, also, since there are stipulations with tolerable utilization of an adhered amount of an extent of 45 g/m², from prior [art] for the aforementioned alloying hot-dip galvanized steel sheet. Thus, an alloying hot-dip galvanized steel sheet has plated coat peeling like flaking and powdering during formation from a material with frequent problems in press molding properties, from prior [art]. Thus, generation causes deterioration to the extent of increasing the adhered amount. Also, spot hot-dipping properties decrease when the adhered amount is increased for these kinds of problems.

A increase of adhered amount like this has an extremely large

application value when a surface treated steel sheet is developed which has adequate corrosion resistance properties even with a small adhered amount since secondary problems develop for both electroplated steel sheets and hot-dip plated steel sheets.

A means of some improvement of corrosion resistance of an alloying hot-dip galvanized steel sheet which is a hot-dip plated type is proposed from consideration of such things. For example, the Publication of Japanese Laid-Open Patent No. S54-159340 proposes an alloying treatment method after grinding a steel sheet in a zinc solution that contains Al:3% or less and 0.01-5% of 1 type or more of Mg and Mn. However, an alloying hot-dip galvanizing steel sheet that is obtained by this method has excellent corrosion resistance of the plating coat item, but truly improved effects cannot be recognized as compared with prior alloying hot-fuse galvanized steel sheets relative to anti-penetration properties on a scratched part after executing an automobile-use electro-deposition coating. Thus, items without effects of improvement of anti-penetration properties for the aforementioned range of Mg and Mn and items without a directly corresponding relationship with corrosion resistance of plating coat items along with required anti-penetration properties are shown. Anti-penetration properties are maintained due to imparting complex factors like a plating coat offering corrosion resistance and corrosion product inhibiting.

Further, plating in zinc solution which contains a large amount of Al (3-22%) is performed as an individual means;

afterward, methods with alloying treatment are disclosed in the Publication of Japanese Laid-Open Patent No. S54-159340. Items can be recognized which also have an effect for improvement of anti-penetration properties for Al, but promotion of alloying is extremely non-uniformly occurring in the presence of Al of this kind of high concentration; plating coat surfaces develop remarkable unevenness (micro-defects) after alloying treatment and the effect is that this alloying hot-dip galvanized steel sheet becomes non-resistant during actual use. Further, the effects of the anti-penetration property improvement is inadequately developed when unevenness is generated.

Al is effective for anti-penetration properties, but there is the problem of the plating coat surface developing remarkable unevenness when there is a large amount of heating as above-mentioned. Other than the external appearance of the finish becoming extremely inferior after coating when unevenness is generated, the sliding resistance increases and complete resistance in formation is not possible during press processing due to the surface roughness. Thus, the alloying is non-uniformly generated and, new problems are also produced such as anti-blistering properties decreasing since a Zn phase partially remaining on a coat surface is desirable.

Further, anneal-finished steel sheets are also used as alloying hot-dip galvanized steel sheets that contain this kind of high concentration of Al; thus, after distortions are imparted by previous polishing or grinding of the surface,

plating is performed with hot-dip galvanizing solution which contains a large amount of Al when compared with prior [art], and the present inventors developed coat surface roughness being obtained wherein the smoothness is $1.8 \mu\text{m}$ or less by central arithmetical mean deviation (Ra) when manufactured by methods with alloying treatment; and a patent was filed on October 28, 1988.

The appearance, press processing properties and anti-blister properties after coating are excellent for this alloying hot-dip galvanized steel sheet, along with having excellent anti-penetration properties due to the coat surface smoothness. However, afterward, when other properties are also discussed in further detail, this alloying hot-dip galvanized steel sheet has inadequate adhesion strength at a steel sheet boundary, and damage was confirmed for impact after coating.

Impact is imparted by things like pebbles which are kicked up by things like the proceeding vehicle and passing vehicles during automobile driving, peeling is generated at the boundary of the steel sheet and plating layer, and the corrosion resistance decreases when there is damage by impact after coat application in the case of automobile body rust prevention steel sheets.

(Problems to be Solved by the Invention)

The problem of the present invention, especially, is the offering of an alloying hot-dip galvanized steel sheet with large-scale improvement of anti-penetration properties after coating, and excellent anti-chipping properties and smoothness of the plated

surface and its manufacturing method in comparison to prior alloying hot-dip galvanized steel sheets.

The present invention has an objective of offering a desirable alloying hot-dip galvanized steel sheet for an automobile body rust prevention steel sheet, for example.

(Means for Solving the Problems)

By prior art inventions, there are weak points of the steel sheet being weak for impact after coating and the anti-chipping being weak for the obtainment of an alloying hot-dip galvanized steel sheet with excellent anti-penetration properties with a smooth coat surface.

Thus, these inventors developed an improvement of anti-chipping properties without any loss of things like smoothness of coat surface, appearance after coating, press processing properties and anti-blister properties, in a method that improves the anti-chipping properties for this alloying hot-dip galvanized steel sheet, as a result of additional testing, when done as an alloying plating coat of Zn-Al-X (X is at least 1 or more types of B, Ti, Zr) by adding at least 1 type or more of B, Ti and Zr within a galvanized solution that contains a high concentration of Al.

Here, the essentials of this invention are as in the following 1 and 2.

1 An alloying hot-dip galvanized steel sheet wherein a steel sheet surface contains, by weight %, Al:0.7~10% and Fe:8~28%, further, contains at least 1 type of B of 0.0005~0.2%, Ti of 0.01~0.2% and Zr of 0.005~0.06%, and the remainder is a plating

layer made from zinc and inevitable impurities, with a central arithmetical mean deviation (Ra) of $1.8 \mu\text{m}$ or less.

2 An alloying hot-dip galvanizing steel sheet manufacturing method that is characterized by performing hot-dip plating without heating the steel sheet to temperatures that exceed 750°C after polishing $0.005\sim 5 \text{ g/m}^2$ of at least one side of a steel sheet with a plating solution that is made by containing $0.3\sim 10\%$ Al, by weight %, and containing at least 1 type of B of $0.0005\sim 0.2\%$, Ti of $0.01\sim 0.2\%$ and Zr of $0.005\sim 0.06\%$, and the remainder being zinc and inevitable impurities, then executing alloying treatment.

(Utilization)

Below, the present invention is explained in detail.

First, the plating layer composition, content amount and surface roughness are discussed for an alloying hot-dip galvanized steel sheet of the present application 1st invention, for the reasons which are limiting as aforementioned.

Al within a plating layer is an effective element for improving the anti-penetration properties, but at a content amount of more than 0.7% , the corrosion resistance after coating, in particular, anti-penetration properties, are inadequately improved. However, at Al of less than 0.7% , the solubility of the below-mentioned B, Ti and Zr cannot be maintained, thus there is little improvement of the anti-chipping properties. Further, the above-mentioned results become a financial disadvantage when the content amount of Al exceeds 10% . Also, other than the workability decreasing during hot-dip plating, the plating coat surface becomes

rough and the coat at a central arithmetical mean deviation (Ra) of less than 1.8 μm becomes a problem such as even in the present application 2nd invention method. The result is that things like the processing properties and glossiness after coating are inferior due to losing smoothness.

Further, glossiness does not offer a beautiful image with the surface of a steel sheet after coating finishing, and is stated as the property which indicates beauty. This glossiness is largely influenced by the surface roughness of a steel sheet after coating.

/380

The Fe in the plating coating is present with large quantities of unalloyed Zn of things like η -Zn phase and α -Al phase at less than 8%, and welding properties are inhibited along with anti-blister properties decreasing. Other than anti-penetration properties being remarkably decreased when 28% is exceeded, plating coat peel becomes easily generated during press processing by the anti-powdering properties decreasing.

B, Ti and Zr all have the effect of controlling the coat peel for the plating coat and steel sheet boundary for impact after coating. The plating coat mechanical properties and plating and steel sheet surface adhesion strength are two factors of the plating materials which impart the plating coat peel phenomenon, but the additive effect of the elements is unclear as to the appearance of any relationship among the 2 factors.

The present invention improves the anti-chipping properties when there is at least one type or more added within a range of

B:0.0005~0.2%, Ti:0.01~0.2% and Zr:0.005~0.06% for these elements.

However, the aforementioned effects are limited when below any of the lower limits; further, the maintenance of the solubility within a plating solution becomes a problem while the effects are not improved when the upper limit is exceeded.

Currently, these elements are elements which do not truly dissolve in galvanizing solution. However, the above-mentioned elements are adequately dissolved at melting temperatures of 460~490°C by the present invention since a solution containing a large amount of Al is used compared to galvanizing solutions that contain 0.1~0.15% Al generally used in prior [art].

Further, an alloying hot-dip galvanizing steel sheet which contains Ti is disclosed in the Publication of Japanese Laid-Open Patent No. S63-65061, and coat surfaces are roughened for steel sheet like this, which are actually not durable.

The reason, other than the glossiness of the surface decreasing after coating such as aforementioned when the surface roughness exceeds 1.8 μm with the plating layer surface roughness being less than 1.8 μm by Ra, is the effect of the Al for generating a partial plating adhered amount inequality being lost during plating, and a formation rate is easily produced during press processing with increased slipping resistance along with adequate anti-penetration properties not being realized.

The remainder of the plating layer is zinc and inevitable impurities. As impurities, other than impurities of Pb, Cd and Sb carried by zinc, ones like Ni and Cr by corrosion of plating

[illegible; probably: type constitutions] are usually contained to an extent of 0.0005~0.005%.

An alloying hot-dip galvanized steel sheet which contains a large amount of Al is not disclosed by prior proposals; an important reason that is not attained in actual utilization is the unevenness by partial generation in formation of Fe-Al type alloy groups which control the dispersion of Fe zinc during plating when the Al concentration within the zinc exceeds 0.15% and is an origin of the generation of alloying strength. The effect is that the coat surface becomes uneven after alloying treatment, generally, causing a surface roughness which exceeds 3 μm for Ra without being less than 2 μm by Ra also when pressed upon by things like skin-pass rollers, and the properties like anti-penetration properties, smoothness and glossiness become inferior.

Thus, surface roughness can be easily manufactured by only a plating process even at less than 1.8 μm , which is lower than 2 μm by Ra, without performing a process like skin-pass rolling even at less than a high Al concentration when applying the method as described in the present application 2nd invention.

Further, fused plating is performed without heating the steel sheet to temperatures exceeding 750°C, preferably 650°C, after at least one surface of the steel sheet has 0.005~5 g/m² ground by a plating solution that is made by containing, by weight %, 0.3~10% Al, further, containing at least 1 type of B of 0.0005~0.2%, Ti of 0.01~0.2% and Zr of 0.005~0.06%, and the remainder being zinc and inevitable impurities, then, the coat surface is obtained with a Ra

of 1.8 μm or less when done by a method that executes an alloying treatment.

The effect is an increase of dislocation because distortion can be imparted to a steel sheet surface by prior grinding of a steel sheet. Thus, a Fe-Al layer that is formed during plating becomes even, without the plating coat surface becoming rough after alloying treatment, and smooth items of less 1.8 μm by Ra are obtained even through a large amount of elements are contained which easily develop unevenness faults such as Al. The glossiness and processing properties are also improved along with remarkable improvement of the anti-penetration properties by adequate realization of effects of Al for a smooth surface.

However, effects are not obtained when the ground amount is less than 0.005 g/m^2 and the benefits decrease along with the effects becoming saturated when grinding exceeds 5 g/m^2 . Preferably,

/381

the ground amount is 0.05~0.5 g/m^2 .

A smooth coat is obtained by grinding, but the Al in the plating solution does not react evenly with the steel sheet and an uneven Fe-Al layer is formed when plated without grinding a steel sheet as previously, therefore the plated steel sheet surface becomes uneven after alloying treatment due to that.

The effects like that from grinding are not obtained when distortions that are generated by grinding are eliminated during plating. Thus, steel sheets are conducted to a hot-dip galvanizing

solution without heating to temperatures that exceed 750°C, preferably not exceeding 650°C by the present invention method, even within a continuous hot-dip plating line continuous annealing furnace. There are not the effects of grinding by eliminating distortions [generated] when heating to temperatures that exceed 750°C. Generally, heating at temperatures of 750°C or less is preferable, more desirably 400~650°C, when the present invention is executed by this method since the wetting properties decrease with the temperature for dry-type processes like a non-oxidizing furnace or [untranslatable: zenzima] methods, preferably without heating a steel sheet for a continuous hot-dip plating line for the presence of distortions until a plating period.

Further, the wetting properties are desirable even by preheating of 400°C or less with desirable wetting properties when using a flux method.

In this way, execution of pre-annealing and temper rolling is desirable according to steel type since the heating temperature within an annealing furnace is low by manufacturing of an alloying hot-dip galvanized steel sheet for the present invention method.

The grinding of steel sheet surfaces can be performed by optional means with the use of things like a grindstone embedded nylon brush, buff roller and wire brush. Further, identical effects are obtained with shot blasting, but [that] is not a particularly desirable means since the alloy layer is exceedingly increased during plating, when a steel sheet that has been polished by shot blasting is plated.

The reason that the Al amount within a plating solution is at 0.3~10 weight% is since the properties are increased within a plating coat within a range of 1.0% or less for Al and a plating coat can be obtained which contains 0.7% or more Al when the Al amount within solution is 0.3% or more. However, not only do the working properties decrease during hot-dip plating when 10% is exceeded, the plating coat surface also becomes rough.

Further, the eutectoid value within a coat decreases when all are less than their lower limits for the amounts of at least 1 type or more of B, Ti and Zr being, respectively, 0.0005~0.2%, 0.01~0.2% and 0.005~0.06% in solution, and the anti-chipping properties are not improved. However, anti-chipping property improvement effects are saturated along with the solubility within solution being saturated when all of the upper limit values are exceeded.

The Fe concentration within the coating is 8~28% by performing alloying treatment after executing hot-dip plating in this way.

The alloying treatment conditions are not particularly limited. Performance of continuous-type hot-dip galvanizing line [type] is desirable when alloying treatment of a steel sheet is done at a temperature of 500~550°C (material temperature) after plating. [This] can be at low temperatures of 350~380°C when using a batch furnace.

Below, the present invention is further explained based on actual examples.

(Actual Examples)

Annealing finished cold-drawn steel sheets that have a sheet

thickness of 0.8 mm which contain C:0.002%, Si:0.01%, Mn:0.13%, P:0.011%, S:0.009%, Sol.Al:0.03% were used as raw material steel sheets; after these were cut to a 100 mm x 230 mm size, the remainder had surface grinding with Scotchbrite (grindstone embedded nylon brush, a 3M Company product) while part were annealed. These are heated in a 25% H₂+N₂ atmosphere using a hot-dip plating simulator after washing the surface with organic solvent; then, alloying treatment was performed at a temperature of 500°C after preparing a plating adhered amount by immersion for 5 seconds in a galvanizing solution that contained at least 1 type or more of 0.11~9.7 weight % Al that had solubility at 450°C with 0.001~weight % B, 0.05~0.5 weight [%] Ti and 0.005~0.05 weight% Zr. Then, the coat surface roughness of an obtained alloying hot-dip galvanized steel sheet was determined.

Further, phosphate forming treatment and coating are executed under the following conditions for a steel sheet after alloying treatment.

Phosphate Forming Treatment Conditions

Automobile-use immersion type zinc phosphate forming treatment solution (Japan Parkerizing Company product:PBL 3080), 120 second treatment at a liquid temperature of 43°C.

Coat Conditions

(a) Cation Electro-deposition Coat

Coating is done with a common cation electro-deposition coat for automobile use (Japan

Paint Company Product U-80) at a voltage of 200 V for a 3 minute electro-deposition period. Afterward, coating printing actual execution of 30 minutes at 180°C.

Coating Thickness: 20 μm

(b) Middle Coat

Automobile-use melamine alkyd type coating material was used.

Coat Thickness: 40 μm

(c) Top Coat

Automobile-use melamine alkyd type coating material was used.

Coat Thickness: 40 μm

Thus, glossiness, anti-penetration properties, anti-blister properties and anti-chipping properties were studied for test sheets after a coating was obtained. The results are shown in Table No. 1 along with grinding amount, heat temperature, coat composition and the surface roughness after alloying.

Further, glossiness was evaluated by a Japan Color Laboratories product PGD meter. In the table, O means excellent glossiness and X means inferior glossiness.

The scratch tests for anti-penetration properties are entered for the test sheets; these test sheets were immersed for 1 hour in a 5% NaCl aqueous solution at a temperature of 35°C, then the tests were repeatedly performed with 1 hour drying with heated air of 60°C, and evaluated by determining the penetration depth after 200 days passed.

The anti-blister properties were evaluated by determining the coat blister advancement maximum distance from scratch damage after

the above-mentioned 200 days passed after the test.

The anti-chipping properties were evaluated by determining the peel diameter, by peel testing a point with adhesive tape by concentrated impact to a test sheet at 210 km/h with a diamond of 10 mg at a low temperature of -20°C .

(Blank Below)

Table No. 1

[table; refer to key with 11 items]

(Note)* Remainder: Zn and impurities

As clarified from Table No. 1, the present invention examples all had smooth coat surfaces, with excellent glossiness, anti-penetration properties and anti-blistering, and also had excellent anti-chipping properties due to adequately realizing the effects of B, Ti and Zr. Further, these properties were adequately obtained by having an adhered amount that was thicker than in the Prior [art] Example (No. 1).

For this, plating was executed by general hot-dip galvanizing without grinding. The surface was smooth, but the anti-penetration properties, anti-blister properties and anti-chipping properties were inferior for Prior [Art] Example No. 1 which had alloying treatment. Further, these properties were all inferior when the grinding amount was small as in Comparative Example No. 2, when the heating temperature was high as in Comparative Example No. 4, when the Ti content was small as in Comparative Example No. 6, when none of Ti, B and Z were contained as in Comparative Examples No. 8 and No. 22, and when there was too little or too much Fe content as in Comparative Example No. 14 and No. 19.

(Effects of the Experiment)

Like the above-mentioned explanation, an alloying hot-dip galvanized steel sheet of the present invention has an excellent appearance after coating due to the coat surface being smooth along with having excellent corrosion resistance, especially anti-penetration properties, anti-blistering properties and anti-chipping properties after coating. Therefore, an alloying hot-dip

galvanized steel sheet of the present invention is extremely desirable as an automobile body rust prevention steel sheet. Further, an alloying hot-dip galvanized steel sheet like this has hot-dip plating performed after previous grinding of a steel sheet surface, thus the manufacturing cost is not remarkably high since manufacturing can be done by executing an alloying treatment.

Applicant Sumitomo Metal Industries, K.K.

Agent Attorney HOZU Terunori (And 1 Other)

[Key to Figure No. 1]

- 1 grinding amount
- 2 heat temperature
- 3 plating coat composition* (weight%)
- 4 adhered amount per surface
- 5 coat surface roughness Ra
- 6 glossiness
- 7 penetration depth
- 8 blister width
- 9 anti-chipping properties
- 10 remarks
- 11 prior [art] example
comparative example
the present invention example
comparative example
the present invention example
comparative example
the present invention example
comparative example
the present invention example.
"
"
"
"
"
comparative example

the present invention example

"

"

comparative example

the present invention example

"

comparative example

イント社製U-80) 電圧200V、電着時間3
分で塗着。その後、塗着膜付を180℃で30分
実施。

塗膜厚: 20 μ m

(4)中塗り

自動車用メラミンアルキッド系塗料を使用。

塗膜厚: 40 μ m

(5)上塗り

自動車用メラミンアルキッド系塗料を使用。

塗膜厚: 40 μ m

こうして得られた塗着後の試験片について、耐
剥性、耐孔あき性、耐ブリスター性および耐チ
ッピング性を調べた。その結果を第1表に研磨度、
加熱温度、皮膜組成および合金化後の表面粗さと
ともに示す。

なお、耐剥性は日本色彩研究所製PGD計にて
評価した。表中、○は耐剥性に優れる、×は耐剥
性に劣る、を意味する。

耐孔あき性は試験片にスクラッチを入れて、
この試験片を液温が35℃の5%NaCl水溶液中に1

時間浸漬し、60℃の熱風で1時間乾燥する試験
繰り返し行い、200日経過後の孔あき深さを測定
して評価した。

耐ブリスター性は上記試験200日経過後のスク
ラッチ痕からの塗膜ブリスター進行最大距離を測
定して評価した。

耐チッピング性は-20℃の低温で10mgのダイヤ
モンドを210km/hの速度をもって試験片に衝突さ
せ、その点を粘着テープで剝離試験し、剝離径を
測定して評価した。

(以下、空白)

No.	研 磨 度 (μ m)	加熱温度 (℃)	めっき皮膜組成 ^a (重量%)					片面当りの 付着量 (g/m ²)	皮膜表面粗 さ R_a (μ m)	耐剥性	孔あき深さ (mm)	ブリスター幅 (mm)	耐チッピング性 (mm)	備 考
			Al	Ti	B	Zr	Fe							
1	0	650	0.24	—	—	—	10.2	62	1.2	○	0.52	5.8	4.2	従来例
2	0.003	620	3.5	0.04	—	—	12.4	47	4.0	×	0.38	3.2	1.3	比較例
3	0.01	620	3.5	0.04	—	—	11.1	51	1.6	○	0.10	3.0	1.5	本発明例
4	0.01	780	3.5	0.04	—	—	10.4	48	5.2	×	0.08	2.9	1.6	比較例
5	0.1	720	2.0	0.02	0.0008	—	13.7	46	1.9	○	0.15	3.0	1.3	本発明例
6	0.1	720	0.8	0.005	—	—	9.8	51	1.8	○	0.30	3.1	3.8	比較例
7	0.25	620	7.5	0.07	—	—	11.6	46	1.3	○	0.04	2.7	1.8	本発明例
8	0.25	620	6.8	—	—	—	14.5	39	1.4	○	0.06	2.5	3.7	比較例
9	0.42	600	7.4	—	0.0002	—	17.4	54	1.2	○	0.12	2.4	1.6	本発明例
10	0.42	600	8.0	—	0.0024	—	13.7	49	1.4	○	0.05	2.8	1.1	—
11	0.25	600	2.6	—	—	0.003	11.7	50	1.3	○	0.11	3.1	1.4	—
12	0.25	600	2.7	—	—	0.008	11.0	50	1.2	○	0.18	1.8	1.5	—
13	0.25	600	2.7	—	—	0.017	12.4	52	1.3	○	0.16	3.8	2.1	—
14	0.25	600	5.2	—	—	0.04	9.9	49	1.5	○	0.07	2.6	1.5	—
15	0.25	600	5.7	—	—	0.04	6.2	52	1.2	○	0.08	7.7	5.6	比較例
16	0.08	620	2.8	—	0.014	—	14.7	46	1.3	○	0.21	2.4	0.9	本発明例
17	0.08	620	2.9	—	0.03	—	10.8	39	1.2	○	0.16	2.5	1.5	—
18	0.08	620	4.8	—	0.16	—	11.7	44	1.1	○	0.09	2.6	1.1	—
19	0.08	620	3.9	—	0.14	—	32.0	50	1.4	○	0.44	2.8	3.9	比較例
20	0.08	620	4.5	—	0.15	0.02	10.3	49	1.3	○	0.10	3.1	1.3	本発明例
21	0.08	620	3.8	—	0.14	0.02	24.6	49	1.2	○	0.25	2.7	0.8	—
22	0.08	620	2.7	—	—	—	12.5	40	1.5	○	0.10	2.6	3.4	比較例

(注) 注記: Znおよび不純物

IMPORTANT NOTICE

TO ENSURE OPTIMUM PRINT QUALITY, WE RECOMMEND CLEANING THE DRUM UNIT CORONA WIRE AT THIS TIME.

PLEASE OPEN THE MACHINE NOW AND TAKE OUT THE DRUM UNIT FROM YOUR MACHINE. PERFORM THE SIMPLE CLEANING PROCESS SHOWN ON THE YELLOW LABEL ON THE TONER CARTRIDGE.

FOR ADDITIONAL INFORMATION ON HOW TO CLEAN THE CORONA WIRE, VISIT OUR WEB SITE FAQ'S OR CALL OUR FAX BACK SYSTEM AND REQUEST DOCUMENT NUMBER 20317.

FAX BACK SYSTEM USA
URL

1-800-521-2846
<http://www.brother.com/>

JP 2-138451

No.	Grinding (g/m ²)	Temp. (°C)	Composition				Adhesion (g/m ²)	Roughness Ra (μm)	Gloss	Penetration Depth (mm)	Blister Width (mm)	Anti- chipping (mm)	Remarks
			Al	Ti	B	Zr	Fe						
1	0	650	0.24	—	—	—	10.2	62	O	0.52	5.8	4.2	Prior art example
2	0.003	620	3.5	0.04	—	—	12.4	47	X	0.38	3.2	1.3	Comparative example
3	0.01	620	3.5	0.04	—	—	11.1	51	O	0.10	3.0	1.5	Present invention
4	0.01	780	3.5	0.04	—	—	10.4	48	X	0.06	2.9	1.6	Comparative example
5	0.1	720	2.0	0.02	0.0008	—	13.7	46	O	0.15	3.0	1.3	Present invention
6	0.1	720	0.8	0.005	—	—	9.8	51	O	0.30	3.1	3.8	Comparative example
7	0.25	620	7.5	0.07	—	—	11.6	45	O	0.04	2.7	1.8	Present invention
8	0.25	620	6.8	—	—	—	14.5	39	O	0.06	2.5	3.7	Comparative example
9	0.42	600	7.4	—	0.0002	—	17.4	54	O	0.12	2.4	1.6	Present invention
10	0.42	600	8.0	—	0.0024	—	13.7	49	O	0.05	2.5	1.1	Present invention
11	0.25	600	2.5	—	—	0.003	11.7	50	O	0.11	3.1	1.4	Present invention
12	0.25	600	2.7	—	—	0.008	11.0	50	O	0.18	1.8	1.5	Present invention
13	0.25	600	2.7	—	—	0.017	12.4	52	O	0.16	3.0	2.1	Present invention
14	0.25	600	5.2	—	—	0.04	9.9	49	O	0.07	2.6	1.5	Present invention
15	0.25	600	5.7	—	—	0.04	6.2	52	O	0.08	7.7	5.6	Comparative example
16	0.08	620	2.8	—	0.014	—	14.7	46	O	0.21	2.4	0.9	Present invention
17	0.08	620	2.9	—	0.03	—	10.6	39	O	0.16	2.5	1.5	Present invention
18	0.08	620	4.8	—	0.16	—	11.7	44	O	0.09	2.6	1.1	Present invention
19	0.08	620	3.9	—	0.14	—	32.0	50	O	0.44	2.8	3.9	Comparative example
20	0.08	620	4.5	—	0.15	0.02	10.3	49	O	0.10	3.1	1.3	Present invention
21	0.08	620	3.8	—	0.14	0.02	24.6	48	O	0.25	2.7	0.8	Present invention
22	0.08	620	2.7	—	—	—	12.5	40	O	0.10	2.6	3.4	Comparative example